

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-14166

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)1月22日

C 04 B 35/18

7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ムライト焼結体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-132786

⑰ 出 願 昭59(1984)6月27日

⑱ 発 明 者 吉 田 真 国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内
⑲ 出 願 人 京セラ株式会社 京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22
⑳ 代 理 人 弁理士 西教 圭一郎 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

ムライト焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナ(Al_2O_3)およびシリカ(SiO_2)の含量が90.0~97.0重量%と、焼結助剤3.0~10.0重量%とを含み、この焼結助剤は、少なくとも酸化マンガン(MnO_2)およびチタニア(TiO_2)を含むことを特徴とするムライト焼結体。

(2) 前記アルミナ(Al_2O_3)とシリカ(SiO_2)との重量比が60:40乃至75:25の範囲であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のムライト焼結体。

(3) 前記焼結体の α 線放射量が 0.2 dph/cm^2 以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のムライト焼結体。

(4) 出発原料として人工的に合成されたアルミナ(Al_2O_3)およびシリカ(SiO_2)粉末に、少なくとも酸化マンガン(MnO_2)およびチタニア(TiO_2)を含む焼結助剤を添加して焼成するようにした

ことを特徴とするムライト焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、大規模集積回路(略称LSI)などの半導体素子を実装するための半導体素子パッケージ用基板および多層配線基板に用いるムライト焼結体およびその製造方法に関する。

従来技術

従来、LSIなどの半導体素子パッケージ用基板および多層配線基板にはアルミナが広く用いられている。しかしながら、半導体素子の大型化にともないアルミナの熱膨張係数($70\sim75\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)とシリコンの熱膨張係数($35\times10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)との間に大きな差があることにより半導体素子と回路基板との接合部に大きな熱応力が発生するという問題が生じていた。このために、半導体素子の大きさが制限され、また大型の素子は基板に直接実装できないという欠点がある。

そこで熱膨張係数が比較的シリコンに近いムライト焼結体を回路基板に用いることが考えられて

いる。しかしながら、ムライトには従来出発原料としてカオリンなどの粘土鉱物を用いられており、高い α 線放射量を示す。 α 線放射量の多いムライト焼結体は半導体素子パッケージ用の基板として、半導体メモリに誤動作を起こさせるという大きな欠点がある。特に高密度集積の半導体素子の場合、少量の α 線が素子にあたることにより高い確立で誤動作を生じるようになる。

発明が解決しようとする問題点

本発明者は上記の現状に鑑み鋭意研究の結果、出発原料としてカオリンなどの粘土鉱物を用いることなく、出発原料として人工的に合成されたアルミナ(Al_2O_3)およびシリカ(SiO_2)粉末を用い、この適当な組成量に対して少なくとも酸化マンガン(MnO_2)およびチタニア(TiO_2)を含む焼結助剤の適当量を添加し、これを一度で焼成することにより、熱膨張係数がシリコンに近い緻密なムライト焼結体を得られ、かつこのムライト焼結体は α 線放射量が著しく低いことを知見した。

発明の目的

10.0重量%となるようにしてもよい。

また、本発明においては出発原料としてカオリンなどの粘土鉱物を用いることなく人工的に合成されたアルミナ(Al_2O_3)およびシリカ(SiO_2)粉末に、少なくとも酸化マンガン(MnO_2)およびチタニア(TiO_2)を含む焼結助剤を添加し、これを仮焼などの前処理を行なうことなく一度で焼成するようにしたムライト焼結体の製造方法が提供される。焼結助剤として、前記2種以外にクロミア(Cr_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)または酸化コバルト(CoO)から選ばれる1種以上を添加するようにしてもよい。

以下本発明を詳述する。第1図に一般に市販されているムライト焼結体の α 線放射量を回路基板用のアルミナ焼成体と比較して示す。この図より明らかなように、ムライトは回路基板用のアルミナに比べ非常に高い α 線放射量を示していることが理解される。

第2図は一般的にムライト焼結体を製造するために用いられる出発原料の α 線放射量を表わした

本発明は熱膨張係数がシリコンに近く、緻密質であつて、かつ α 線放射量が 0.2 dph/cm^2 以下のムライト焼結体およびその製造方法を提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明によれば人工的に合成されたアルミナ(Al_2O_3)およびシリカ(SiO_2)の含量が90.0~97.0重量%と、焼結助剤3.0~10.0重量%とを含み、この焼結助剤は、少なくとも酸化マンガン(MnO_2)およびチタニア(TiO_2)を含むムライト焼結体が提供される。

好ましい実施例では前記アルミナ(Al_2O_3)とシリカ(SiO_2)との重量比が60:40乃至75:25の範囲であるムライト焼結体が提供される。本発明においては熱膨張係数がシリコンに近く緻密質であつて、かつ α 線放射量が 0.2 dph/cm^2 以下のムライト焼結体が提供される。なお焼結助剤として前記2種以外にクロミア(Cr_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)または酸化コバルト(CoO)から選ばれる1種以上を含めてそれらの含量が3.0~

もので、カオリンなどの粘土鉱物が高い α 線放射量を示していることが理解される。これは粘土鉱物、特に堆積性の粘土鉱物中にはその生成過程において多くのウラン、トリウムが吸着されているためである。これに比べ従来より回路基板用に使用されているアルミナ(Al_2O_3)およびシリカ(SiO_2)粉体は非常に低い α 線放射量を示している。これらの事実より、粘土鉱物を用いることなく、ムライトの緻密な焼結体を得ることを目的に研究をすすめる有効な焼結助剤を見出した。アルミナ(Al_2O_3)とシリカ(SiO_2)のみではムライトを焼結させることができず、焼結助剤として少なくとも酸化マンガン(MnO_2)およびチタニア(TiO_2)を含む焼結助剤を含量が3.0~10.0重量%になるように添加することにより、比較的低い焼成温度で緻密なムライト焼結体を得られる。これはこれらの酸化物をアルミナ(Al_2O_3)およびシリカ(SiO_2)に添加することにより、アルミナ(Al_2O_3)の融点が下がり、ムライトの生成および焼結が比較的低温で行なわれるためであると思

われる。したがってこの焼結助剤の添加量が3.0重量%未満では緻密な焼結体が得られない。また、この添加量が10.0重量%を超えると焼結体中のムライト結晶の含有量が減少し、結晶境界に多量の液相が生じ抗折強度が劣化する。

次に、アルミナ(Al_2O_3)とシリカ(SiO_2)との比率を順次変えた場合の熱膨張係数を調べたところ、アルミナが増加するに従い熱膨張係数が大きくなることが分った。これはアルミナの増加にともないムライトが生成する反応に際してアルミナが過剰となり、このアルミナの結晶がムライト焼結体中に残存するためである。したがって、シリコンに近い熱膨張係数を有するムライト焼結体を得るためにはアルミナ対シリカの比率が75/25以下でなければならない。また、アルミナのシリカに対する割合が減少すると焼結性が悪くなり、緻密な焼結体が得られず、このためアルミナとシリカの比率は60/40以上でなければならない。

実施例

Al_2O_3 およびシリカ(SiO_2)の含有量を算出し、これに市販の低ソーダアルミナおよび珪石粉を加えて、必要なアルミナとシリカ比率にあわせた。これに前記と同様の焼結助剤を加えたものをアルミナボット中で粉砕・混合した。得られたスラリーを電気乾燥器で乾燥し、5重量%のパラフィンワックスを四塩化炭素に溶解して加え、乾燥後40ノッシュを通した。この粉末を1t/cm²の圧力で成形し、1450℃～1600℃の範囲の温度で3時間大気中で焼成し、第1表に示す試料8および9を得た。

得られた試料1～17について吸水率をアルキメデス法により、熱膨張係数を複型押し棒式熱膨張係数測定機により、またαカウント(α線放射量)をガスフロー比例計数管方式によるα線検出機により測定した。これらの結果を第1表に示した。尚試料1～9のものは全て $Al_2O_3:SiO_2=70:30$ の組成比である。

(以下余白)

平均粒径2μmの市販の低ソーダアルミナ、平均粒径1.5μmの珪石粉と、試料1級の少なくとも酸化マンガン(MnO_2)およびチタニア(TiO_2)を含むその他クロミタ(Cr_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)または酸化コバルト(CoO)から選ばれる2種以上を原料とする焼結助剤とを使用し、焼結体が第1表に示す試料1～7、10～17の組成範囲を有するように秤量し、これをアルミナ製の混合ボット中に入れ、アルミナボールと共にメタノール中で48時間混合粉砕した。得られたスラリーを電気乾燥器で70℃を10時間保って乾燥し、5重量%のパラフィンワックスを四塩化炭素に溶解して加え、乾燥後40ノッシュを通した。この粉末を1t/cm²の圧力で成形し、1450℃～1650℃の範囲の温度で3時間大気中で焼成し、第1表に示す試料1～7、10～17を得た。

一方、試料8および9については上記原料に加えて市販のカオリン(粉砕品)を全量の10重量%および30重量%を添加したものとを出発原料として用いた。カオリンの分析値よりアルミナ(Al_2O_3)

第 1 表

試料 番号	Al ₂ O ₃ (重量%)	SiO ₂ (重量%)	焼結助剤		焼成温度 (℃)	吸水率 (%)	熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃; 25~400℃)	α線放射量 (dph/cm ²)	備考
			Total (重量%)	焼結助剤組成 および組成比					
* 1	70	80	0.0	—	1650	8.0	—	—	緻密化せず
* 2	68.95	29.55	1.5	MnO ₂ :TiO ₂ :Fe ₂ O ₃ =80:20:20	1650	1.5	—	—	緻密化せず
3	67.90	29.10	3.0	"	1650	0.0	42.3	0.07	緻密質
4	68.85	28.65	4.5	"	1600	0.0	43.5	0.08	"
5	65.80	28.20	6.0	"	1550	0.0	44.7	0.07	"
6	64.40	27.60	8.0	"	1500	0.0	44.2	0.07	"
* 7	61.80	28.40	12.0	"	1450	0.0	—	—	強度劣化
* 8	63.25	23.95	4.5	"	1500	0.0	45.3	0.58	緻密質、カオリン10%添加(注1)
* 9	56.05	14.55	4.5	"	1450	0.0	45.9	1.17	"、カオリン30%添加(注2)
* 10	51.70	42.30	6.0	"	1650	3.8	—	—	緻密化せず
11	56.40	37.60	6.0	"	1650	0.0	40.8	0.07	緻密質
12	61.10	32.90	6.0	"	1800	0.0	42.0	0.08	"
13	70.50	23.50	6.0	"	1500	0.0	48.9	0.07	"
* 14	75.20	18.80	6.0	"	1500	0.0	54.3	0.08	"
* 15	79.80	14.10	6.0	"	1450	0.0	59.1	0.06	"
16	65.80	28.20	6.0	MnO ₂ :TiO ₂ =70:30	1500	0.0	44.1	0.07	"
17	65.80	28.20	6.0	MnO ₂ :TiO ₂ :Cr ₂ O ₃ : Fe ₂ O ₃ :CoO=50: 15:15:15:5	1550	0.0	43.8	0.08	"

*印の試料は本発明の範囲外のものである。(注1,2)カオリンの分析値よりAl₂O₃:SiO₂が70:30となるようにAl₂O₃:SiO₂を添加した。割合量が100%を超えるのはカオリンの組成による重量変化と不純物のためである。

第1表から理解されるように、焼結助剤の添加量が3.0重量%未満の試料1および2のものは十分に緻密化した焼結体を得られず、焼結助剤の添加量が10重量%を超える試料7のものは十分な強度が得られなかった。また出発原料にカオリンを10重量%添加した試料8、30重量%添加した試料9のものはαカウンタ(α線放射量)が0.2 dph/cm²を超えて著しく増大していることが理解される。さらにアルミナ(Al₂O₃)とシリカ(SiO₂)との重量比が60/40未満の試料10のものは十分に緻密化した焼結体を得られず、重量比が75/25を超える試料14および15のものは熱膨張係数が54.3×10⁻⁷/℃以上と大きくなり過剰シリコンの熱膨張係数(35×10⁻⁷/℃)からその差が大きくなる。

これに対し本発明の範囲内である試料3-6、11-13、16および17は何れも熱膨張係数が48.9×10⁻⁷/℃以下とシリコンの熱膨張係数との差が小さくなりかつ緻密なムライト焼結体であり、αカウンタ(α線放射量)も0.08 dph

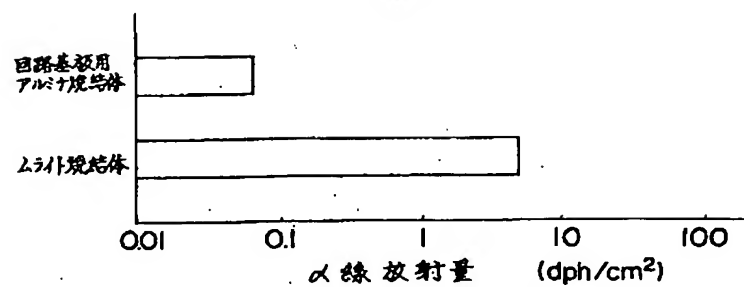
/cm²以下と十分な値を示していることが理解される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は一般に市販されているムライト焼結体のα線放射量を同軸基板用のアルミナ焼結体と比較したグラフ、第2図は一般的にムライト焼結体を製造するために用いられる出発原料のα線放射量を示すグラフである。

代理人 弁理士 西敏 圭一郎

第 1 図



第 2 図

